

SÉRIE A, N° 163

N° D'ORDRE :

185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

AHMED LABIB

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DEUX FONCTIONS DE L'ACIDE
d-CAMPHORIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1927, devant la commission d'examen

MM. CHABRIÉ. *Président*

E. BLAISE

M^{me} RAMART-LUCAS

} *Examineurs*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

27

SÉRIE A, N° 163

N° D'ORDRE :

185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

AHMED LABIB

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DEUX FONCTIONS DE L'ACIDE
d-CAMPHORIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 décembre 1927, devant la commission d'examen

MM. CHABRIÉ. . . Président

E. BLAISE . . . } Examinateurs

M^{me} RAMART-LUCAS }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
G. SAGNAC.



Professeurs

Émile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLEANT . . . Minéralogie.
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste
Gabriel BERTRAND . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ . . . Chimie appliquée.
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Émile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COITON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie appliquées et géologie régionale.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
P. MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. JOB . . . Chimie générale.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
N... . . . Géologie.

E. HÉROUARD . . . Zoologie.
E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign. P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie
R. DONGIER . . . Physique du globe.
A. DENJOY . . . Calcul diff. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.)

E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DESIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MON CHER MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR E. BLAISE

Témoignage respectueux et reconnaissant.

A MADAME RAMART-LUCAS

Maître de Conférences à la Sorbonne

Hommage de ma vive gratitude.

A MES CHERS PARENTS

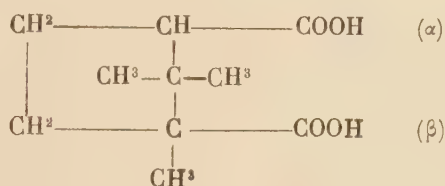
Témoignage de ma très vive affection.

A MA SŒUR, A MES FRÈRES, A TOUS LES MIENS

Avec toute mon affection.

INTRODUCTION

L'acide *d*-camphorique a donné lieu à de nombreuses recherches, tant au point de vue de sa constitution que de ses propriétés. Il possède deux fonctions acides que M. A. Haller désigne par les lettres α et β . La première étant formée par le carboxyle fixé sur le carbone secondaire, la seconde par le carboxyle fixé sur le carbone tertiaire.



Ces deux fonctions acides réagissent différemment. La première est très active : il est très facile de l'éthérifier ; les différents éthers en α ont été préparés directement en partant de l'acide camphorique (ou de son anhydride) et des alcools.

Ces éthers sont d'ailleurs aisément saponifiables par les alcalis.

Il n'en est pas de même pour la fonction acide en β . Sa position particulière la rend inerte en face des réactifs. Elle est très difficilement éthérifiable par l'action directe des alcools.

Les éthers β -camphoriques sont pratiquement insaponifiables par les alcalis.

Haller (1) mit ainsi en évidence les différences dans les propriétés des deux groupes carboxyles, différences qui s'expliquent,

(1) A. HALLER, *C. R.*, t. CXXII, p. 296 (1892), *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 984 (1896).

selon lui, par le fait que le carboxyle en α est fixé sur un atome de carbone secondaire, tandis que le carboxyle en β est fixé sur un carbone tertiaire.

A la suite d'une étude analogue sur les acides homocamphorique et camphorique, Haller énonça le principe suivant :

« L'énergie acide des groupements fonctionnels — CO.OH dépend de la nature du noyau ou du radical auxquels ces carboxyles sont combinés, ou qui leur sert de point d'attache. »

Nous avons, dans le présent travail, apporté une contribution à l'étude des dérivés des deux fonctions de l'acide camphorique.

D'une part, nous avons essayé l'action des dérivés organozinciques mixtes sur les deux chlorures-éthers méthyliques et sur le dichlorure de camphoryle ; d'autre part, nous avons entrepris de comparer l'action des réducteurs, tels que l'hydrogène naissant, sur des dérivés amidés de l'acide camphorique, ainsi que sur l'éther neutre benzylique.

Notre travail se divise donc en trois parties :

- 1^o Préparation des matières premières.
 - 2^o Action des dérivés organozinciques mixtes sur les chlorures-éthers méthyliques.
 - 3^o Réduction d'éthers et d'amides dérivés de l'acide camphorique.
-

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières



L'acide camphorique a été préparé par oxydation nitrique du camphre suivant la méthode indiquée par Noyes (1).

Nous avons employé un ballon de trois litres à col long de 40 centimètres ; muni d'un réfrigérant intérieur sans joints. Le rendement obtenu en acide a été de 95 %. Noyes obtenait 70 %.

L'acide est essoré et le camphre restant entraîné à la vapeur. On sèche à l'étuve vers 90°. Le point de fusion est de 187°.



Nous l'avons obtenu en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide camphorique. On chauffe 4 heures au bain de sable et on laisse refroidir en agitant violemment pour obtenir de petits cristaux. L'anhydride est essoré et lavé à l'éther de pétrole, puis placé dans un exsiccateur à vide. Le point de fusion est de 216°-217°. Le rendement est quantitatif.

(1) NOYES, *Am. Chem. Jour.*, t. XVI, p. 501.



Ce dichlorure avait été obtenu par Moitessier (1) en faisant réagir l'acide camphorique sur deux molécules de pentachlorure de phosphore. Cette méthode a été reprise par Haller (2).

Nous avons traité l'anhydride camphorique par une molécule (+ 10 % d'excès) de pentachlorure de phosphore. On chauffe 8 à 12 heures au bain marie bouillant. L'oxychlorure de phosphore formé est éliminé par chauffage au bain-marie vers 50° sous pression réduite, puis le dichlorure est distillé. Il passe à 153°-155° sous 15 millimètres. Le rendement obtenu est de 96 %.



Nous avons éthérifié directement l'acide camphorique par l'alcool méthylique suivant les indications de Haller et Blanc (3).

Une solution à 50 % de cet acide dans l'alcool méthylique absolu est refroidie et saturée d'acide chlorhydrique gazeux sec. L'opération a duré deux heures. On lave alors à l'eau, plusieurs fois, pour éliminer l'acide chlorhydrique. On reprend ensuite par une solution de carbonate de sodium qui retient l'acide-éther. On épuise cette solution à l'éther pour enlever le camphorate neutre de méthyle qui se forme dans les proportions de 25 %. La solution carbonatée est acidifiée et reprise à l'éther, puis on chasse celui-ci.

(1) MOITESSIER, *Ann. Lieb.*, t. CXX, p. 253 ; t. CXV, p. 29 ; HALLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 985 (1896).

(2) HALLER, *C. R.*, t. I, p. 1516 (1892).

(3) HALLER et BLANC, *C. R.*, t. CXLI, p. 698 (1905).

L'éther-acide cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne.

Il fond à 75-76°, point de fusion déjà indiqué par Haller et Blanc. Le rendement est de 75 % environ.



Nous l'avons préparé (1) en faisant réagir une molécule et quart de chlorure de thionyle sur une molécule de l'acide-éther correspondant.

Nous avons employé 32 grammes d'acide-éther que nous avons traités par 23 grammes de chlorure de thionyle à la température ordinaire. On laisse deux heures en contact, puis on termine la réaction en chauffant un quart d'heure au bain-marie vers 40°. On chasse alors l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie vers 40°, sous pression réduite.

On obtient 36 grammes de chlorure-éther, liquide que nous n'avons pas pu distiller parce qu'il se décompose rapidement à chaud.



Cet éther-acide a été obtenu par saponification du camphorate neutre de méthyle (2).

L'éther neutre avait déjà été préparé par Haller et Blanc (3) en traitant l' α -chlorure β -méthyléther camphorique par le méthanol.

Nous l'avons obtenu par action du dichlorure de camphoryle

(1) HALLER et BLANC, *C. R.*, t. CXLI, p. 698 (1905).

(2) HALLER, *C. R.*, t. CXIV, p. 1517 (1892); BRÜHL, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1802 (1892).

(3) HALLER et BLANC, *C. R.*, t. CXLI, p. 698 (1905).

sur l'alcool méthylique absolu. On fait couler goutte à goutte le dichlorure distillé dans un léger excès d'alcool méthylique refroidi. On termine la réaction en chauffant à reflux durant une heure, au bain-marie bouillant. L'excès d'alcool est chassé au bain-marie dans le vide. On agite ensuite le résidu avec une solution de carbonate de sodium pour dissoudre le camphorate acide de méthyle- α qui se forme en petite quantité.

On agite la solution avec de l'éther et l'on décante. La solution étherée contient l'éther neutre ; on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre, et on chasse l'éther au bain-marie.

En distillant le produit sous pression réduite, on obtient les fractions suivantes :

Fraction.....	138-150°	sous 13 millimètres
»	150-154°	» 13 »
»	154-158°	» 13 »

La fraction 150-154° est la principale et constitue l'éther neutre.

Le rendement est de 90 % environ.

Ce camphorate neutre est alors saponifié par la potasse en solution méthyl-alcoolique. On chauffe à reflux, au bain de sable, durant 4 heures. On obtient ainsi le camphorate de méthyle- β (ou de saponification) fondant à 85-86°. Le rendement est presque quantitatif.

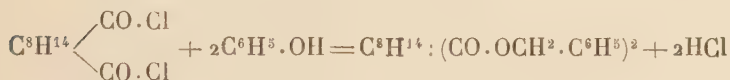


Nous l'avons préparé de la même manière que le chlorure- β .

Nous sommes partis de 86 grammes d'acide-éther cristallisé, sur lesquels nous avons fait réagir 47 grammes de chlorure de thionyle. Nous avons obtenu 73 grammes d' α -chlorure qui est un liquide jaunâtre, mobile, se décomposant à la distillation.



Il a été obtenu en traitant le dichlorure de camphoryle par l'alcool benzylique :



On fait tomber, goutte à goutte, une molécule de dichlorure, au moyen d'une ampoule à robinet, dans deux molécules (+ 20 % d'excès) d'alcool benzylique chauffées à 100°. Il faut agiter de temps en temps. Quand tout le dichlorure a été versé, on chauffe encore une demi-heure vers 200° au bain métallique.

Après refroidissement, on reprend par une solution de carbonate de sodium qui dissout le camphorate acide de benzyle- α formé en même temps que le camphorate neutre. On épuise ensuite le produit de la réaction à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther au bain-marie, puis l'alcool benzylique en excès dans le vide.

Le camphorate neutre obtenu est un liquide jaune très épais. On le distille sous pression réduite dans un ballon à colonne et à tube larges, car le produit contient toujours un peu d'anhydride camphorique qui se condense dans le tube de dégagement, et qu'on recueille dans la première portion.

La portion principale passe de 210 à 220° sous 1-2 millimètres.

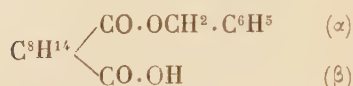
Rectifiée, elle passe entièrement de 230 à 233° sous 3 millimètres, et constitue le camphorate neutre de benzyle. C'est un

liquide incolore mobile, à odeur camphrée. Le rendement est de 41 % environ.

Analyse

Substance.....	0,1988	gramme
H ² O	0,1297	»
CO ²	0,5518	»
Trouvé : H %	7,25	
C %	75,78	
Calculé pour C ²⁴ H ²⁸ O ⁴ : H %	7,35	
C %	75,78	

α -BENZYLÉTHÉR β -ACIDE CAMPHORIQUE :



On l'obtient en éthérifiant l'anhydride camphorique par l'alcool benzylique. Les proportions employées sont de une molécule et demie d'alcool benzylique pour une molécule d'anhydride.

Le mélange est chauffé au bain métallique vers 180-200° pendant 3 à 4 heures. On reprend à froid par une solution de carbonate de sodium, et l'on épuise la solution à l'éther. On décante soigneusement. La solution étherée retient l'excès d'alcool benzylique ainsi que le camphorate neutre qui se forme toujours en même temps, tandis que le camphorate acide se trouve dans la solution alcaline.

On lave la solution étherée à l'eau, on sèche sur du sulfate de sodium, on filtre, et on chasse l'éther. Le résidu constitue le camphorate acide.

C'est un liquide très visqueux, jaune très clair, d'odeur camphrée. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, insoluble dans la ligroïne.

Le rendement est d'environ 70 %.

On ne peut le distiller, même sous 2 millimètres, sans décomposition en anhydride et alcool benzylique.

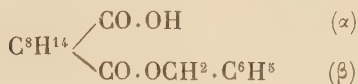
Dosage de l'acidité

Substance.....	0,2074 gramme
KOH $\frac{N}{10}$	7,02 cm ³
Poids moléculaire	286
M calculé pour C ¹⁷ H ²² O ⁴	290

Analyse

Substance.....	0,1921 gramme
H ² O	0,1319 »
CO ²	0,4926 »
Trouvé : H %.....	7,63
C %.....	70,16
Calculé pour C ¹⁷ H ²² O ⁴ : H %.....	7,58
C %.....	70,34

β -BENZYLÉTHÉR α -ACIDE CAMPHORIQUE :



On l'obtient en saponifiant le camphorate neutre de benzyle par la potasse alcoolique à 16 %. On chauffe le mélange au bain de sable à reflux durant 8 à 10 heures. Puis on chasse l'alcool. Le résidu est repris par l'eau et l'éther.

La solution étherée contient le camphorate neutre non saponifié et l'alcool benzylique; la solution alcaline retient l'éther-acide.

Cette dernière, soigneusement décantée, est acidifiée par de l'acide chlorhydrique dilué, et épuisée avec de l'éther. On lave la solution étherée obtenue à l'eau, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre, et l'on chasse l'éther.

On distille le produit sous pression réduite. La portion prin-

cipale passe à 213° sous 3 millimètres et constitue le camphorate acide de benzyle de saponification.

C'est un liquide jaune claire, très visqueux, à odeur camphrée.

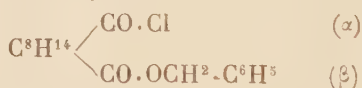
Analyse

Substance	0,2164	gramme
H ² O	0,1449	»
CO ²	0,5628	»
Trouvé : H %	7,44	
C %	70,21	
Calculé pour C ¹⁷ H ²² O ⁴ : H %	7,58	
C %	70,34	

Il est à remarquer que la fonction éther-sel est plus stable en β qu'en α .

Il ne nous a pas été possible de distiller l' α -benzyléther β -acide camphorique alors que le β -benzyléther α -acide camphorique distille bien.

α -CHLORURE β -BENZYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



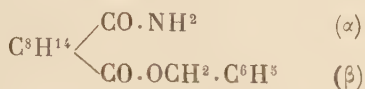
La préparation de ce chlorure-éther étant difficile, nous n'avons pas pu l'obtenir à l'état pur. Nous avons fait varier les conditions expérimentales pour essayer d'avoir un meilleur rendement : on a fait varier la température de réaction du chlorure de thionyle sur l'acide éther- β de — 15° à + 90°, les proportions employées étant de une molécule et demie de chlorure de thionyle pour une molécule d'acide-éther.

Nous avons également opéré, soit sans solvant, soit en solution dans l'éther absolu ou le benzène anhydre.

Le meilleur rendement a été obtenu en employant les produits purs, à la température ordinaire.

Le chlorure se présente sous forme d'une huile jaune, se décomposant à la distillation.

α -AMIDE β -BENZYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



Nous avons obtenu cette amide par action du chlorure d'acide-éther correspondant sur l'ammoniaque. Le chlorure se décomposant à la distillation, nous avons été obligé de l'utiliser tel quel.

On fait couler goutte à goutte le chlorure, contenu dans une fiole à robinet munie d'un tube à chlorure de calcium, dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 30 % préalablement refroidie à 35° dans un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace pilée. Les quantités employées sont de une molécule et demie d'ammoniaque pour une molécule de chlorure. Il est nécessaire d'agiter fortement tout le temps de l'opération.

Quand tout le chlorure a réagi, on chasse l'excès d'ammoniaque dans le vide, au bain-marie, vers 40°, et l'on épuise à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium, puis filtrée, et l'éther est évaporé. Le résidu cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne.

On recueille l' α -camphoramate de benzyle qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne. On obtient ainsi des paillettes blanches très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, le benzène, insolubles dans l'eau, dans la ligroïne. Elles fondent à 139-140°.

Le rendement n'excède pas 2 à 3 %. Le reste est formé, en partie, par l'éther-acide.

Analyse

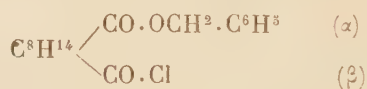
Substance.....	0,2511	gramme
H ² O	0,1740	»
CO ²	0,6472	»

Trouvé : H %	7,7
C %	70,3
Calculé pour $C^{17}H^{23}O^3N$: H %.....	7,9
C %.....	70,6

Dosage de l'azote

Substance.....	0,3279 gramme
Pression	760,5 millimètres à 21°,7
Volume de l'azote.....	14 cm ³ à 21°,7
Trouvé	4,81
Calculé	4,80

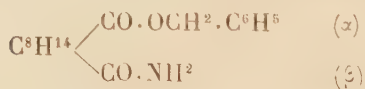
β -CHLORURE α -BENZYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



Ce chlorure-éther, qui n'a pu être isolé à l'état pur, se prépare exactement de la même façon que l' α -chlorure.

C'est une huile jaune, se décomposant très rapidement à chaud. Nous n'avons pas pu le distiller.

β -AMIDE α -BENZYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



Nous avons employé le procédé qui nous a servi pour préparer l'amide- α .

Les proportions employées ont été les mêmes.

On obtient ainsi des paillettes blanches fondant à 144°.

Le rendement ne dépasse pas 3 %. On retrouve en partie, l'éther-acide.

Analyse

Substance.....	0,2253	gramme
H ² O	0,1520	»
CO ²	0,5848	»
Trouvé : H %.....	7,5	
C %.....	70,8	
Calculé pour C ¹⁷ H ²³ O ³ N : H %	7,7	
C %	70,6	

Dosage de l'azote

Substance.....	0,3013	gramme
Pression.....	755,3	millimètres à 17°,3
Volume d'azote recueilli...	13	cm ³ à 16°
Trouvé	4,93	
Calculé	4,80	



Nous l'avons préparée d'après la méthode de Bredt, Linck et Souza (1), en faisant réagir le dichlorure de camphoryle distillé, sur une solution d'ammoniaque concentrée, à 30 %, refroidie par un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace pilée. Nous avons employé six molécules d'ammoniaque pour une molécule de dichlorure. Celui-ci est introduit, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à robinet. Une violente agitation est nécessaire.

Quand tout le dichlorure est employé, on agite encore une demi-heure à froid, puis on chasse l'excès d'ammoniaque au bain-marie vers 40° dans le vide. On traite alors par l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction acide, de manière à libérer l'acide α -nitrile camphorique qu'on reprend à l'éther.

(1) *Central Blatt*, p. 2013, I (1912).

La solution aqueuse est déquantée et évaporée à sec dans le vide au bain-marie vers 50°. On épuise alors le résidu finement pilé à l'alcool absolu. L'alcool une fois évaporé dans le vide vers 40°, on reprend par un peu d'eau chaude et abandonne à la cristallisation. On obtient ainsi de gros prismes incolores fondant à 132°. Comme la diamide cis-trans cristallise avec une molécule d'eau, nous l'avons déshydratée en la chauffant une ou deux heures, à l'étuve vers 90°. Elle fond alors à 160°.

Nous avons obtenu les rendements suivants : diamide 25 % environ, acide α -nitrile camphorique 75 %.

Il est nécessaire d'employer pour cette préparation du dichlorure distillé.

Dosage de l'azote

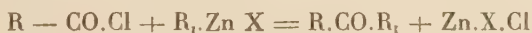
Substance	0,1151 gramme
Pression corrigée	734,76 millimètres
Volume d'azote.....	14,5 cm ³ à 22°,5
Trouvé : N %	14,08
Calculé : N % pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² N ²	14,14

DEUXIÈME PARTIE

Action des dérivés organozinciques mixtes sur le dichlorure de camphoryle et sur les chlorures-éthers méthylcamphoriques

Il nous a semblé intéressant de voir comment se comportaient les deux fonctions très inégales de l'acide camphorique vis-à-vis des dérivés organozinciques mixtes. Nous avons fait réagir successivement les deux monochlorures des deux éthers-acides méthylcamphoriques, ainsi que le dichlorure de camphoryle, sur l'iodure de zinc-éthyle.

Nous avons employé la méthode exposée par M. E. Blaise (1) qui donne généralement des cétones à partir des chlorures d'acides :



L'auteur, en outre, prévoit la formation d'éther par une action secondaire.

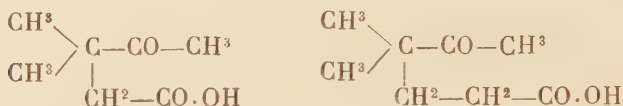
M. E. Blaise et ses collaborateurs ont étudié antérieurement l'action des dérivés organozinciques sur plusieurs séries de chlorures-éthers d'acides bibasiques gras. Peu d'essais ont été faits dans la série aromatique.

Ainsi (2) les chlorures-éthers diméthylsuccinique et diméthylglutarique traités par le zinc-méthyle, conduisent respec-

(1) E. BLAISE, *Bull. Soc. Chim.*, t. IX (1911), Conférence.

(2) E. BLAISE, *C. R.*, t. CXXVIII, p. 183 (1899).

tivement aux acides diméthyllévulique et diméthylhexanoïque, possédant tous deux la fonction cétone :



De même, on obtient un acide cétonique en partant du monochlorure-éther succinique : c'est l'acide lévulique :



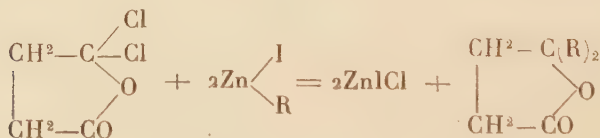
MM. Blaise et Köhler (1) étendirent l'application de cette réaction qui peut s'écrire, d'une manière générale :



Mais cette réaction n'est applicable qu'à partir de l'acide adipique.

En effet, les dichlorures de la série succinique et glutarique (2) donnent principalement des lactones qui dérivent de la forme dissymétrique du dichlorure.

C'est ainsi que le dichlorure de succinyle (3) donne, avec les iodures de zinc-alcoyles des γ -lactones :



Avec les dérivés correspondants de la série glutarique (4), on obtient un mélange de δ -lactone et d'acide δ -cétonique.

(1) C. R., t. CXLVIII, p. 489 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), t. VII, p. 215 (1910).

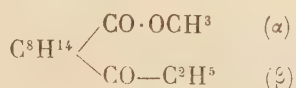
(2) BLAISE et KÖHLER, C. R., t. CXLVIII, p. 489 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), t. V, p. 681 (1909).

(3) E. BLAISE, C. R., t. CLVIII, p. 708 (1914).

(4) E. BLAISE, Bull. Soc. Chim. (4), t. IX, p. 25 (Conférence).

Condensation du β -chlorure α -méthyléther camphorique avec l'iodure de zinc-éthyle

PRÉPARATION DE LA β -ÉTHYLÉTONE α -MÉTHYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



Le β -chlorure α -méthyléther camphorique ne pouvant être distillé, il nous a fallu employer un excès de 33 % de dérivé organozincique (1).

Celui-ci a été préparé en partant des proportions suivantes correspondant à 36 grammes de chlorure-acide.

Iodure d'éthyle absolu	34 grammes
Acétate d'éthyle anhydre	8 »
Toluène sec	16 »
Couple zinc-cuivre	25 »

Nous avons suivi la méthode de M. E. Blaise (1). On chauffe à reflux le mélange de ces différents corps à 100° en agitant de temps en temps.

La réaction s'amorce de suite. On élève la température à 110° en fin de réaction. Au bout d'une heure, on ajoute 16 grammes de toluène sec et on agite. On laisse refroidir et on décante, dans un ballon bien sec, le dérivé organozincique qui est un liquide peu mobile, peu coloré, fumant à l'air. On adapte au ballon un bouchon portant une ampoule à robinet, un tube à chlorure de calcium et un thermomètre plongeant dans le liquide. On refroidit le ballon dans l'eau glacée. On fait alors couler le chlorure, étendu de son volume de toluène, goutte à goutte, en agitant énergiquement. Il ne faut pas laisser la température du mélange dépasser 8 ou 10°.

Quand il ne reste plus de chlorure, on laisse en contact une

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. IX (1911) (Conférence)

ou deux heures à froid, puis on décompose par l'eau. Celle-ci est versée par petites quantités en agitant violemment. L'oxyde de zinc précipité est dissous par l'acide sulfurique étendu ; on décante la solution toluénique.

Elle est débarrassée des traces de zinc par des lavages avec une solution saturée de sulfate d'ammonium. On lave ensuite avec un peu d'acide sulfurique étendu, puis avec une solution étendue de carbonate de sodium et d'hyposulfite de sodium. Après avoir séché la solution toluénique sur du sulfate de sodium, le toluène est chassé au bain-marie dans le vide.

Le résidu liquide obtenu pèse 32 grammes. Il est soumis à une distillation fractionnée sous pression réduite.

Nous avons obtenu les fractions suivantes :

Fraction	157-158°	sous 25 mm.	Poids : 11 gr.
»	160-165°	» 25 »	» : 4 »

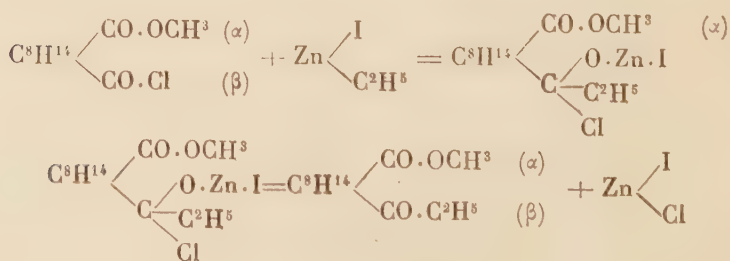
Il reste un produit résineux dans le ballon.

La fraction 157-158° est un liquide incolore, assez mobile.

Analyse

Fraction 157-158° : Substance.....	0,2816	gramme
H ² O	0,2601	»
CO ²	0,7096	»
Trouvé : H %	10,2	
C %	68,7	
Calculé pour C ¹³ H ²² O ³ : H %.....	9,73	
C %.....	69,02	

Il y a donc eu formation d'une cétone-éther d'après les équations :



Le rendement en cétone-éther est de 32 %.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur agréable. Il est soluble dans les solvants usuels organiques, insoluble dans l'eau.

Son pouvoir rotatoire spécifique dans l'alcool absolu est :

$$(\alpha)_{\text{D}}^{19,5} = -6^{\circ}50' \text{ (tube de 1 dcm., } c = 8,776, \alpha = -36')$$

Nous avons vérifié l'existence d'une fonction cétone en préparant la semicarbazone.

SEMICARBAZONE DE LA β -ÉTHYLCÉTONE α -MÉTHYLÉTHÉR CAMPHORIQUE

Nous avons employé les proportions suivantes : cétone-éther : une molécule ; chlorhydrate de semicarbazide : une molécule (+ 20 % d'excès), soit : cétone-éther : 2 grammes ; chlorhydrate de semicarbazide : 1 gr. 25 ; carbonate de potassium : 0 gr. 7.

La cétone-éther dissoute dans de l'alcool à 95° est additionnée d'une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide préalablement neutralisée par du carbonate de potassium. On filtre le chlorure de potassium formé, et laisse en contact huit jours en flacon fermé.

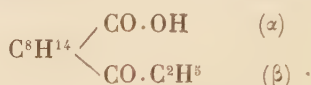
On filtre dans un cristalliseur qu'on abandonne à l'air libre. La semicarbazone cristallise au bout d'un ou deux jours. Il reste un peu d'huile. On lave à l'eau et sèche les cristaux dans un exsiccateur.

Les cristaux fondent alors à 151-152°. On les fait recristalliser dans un mélange d'éther et de ligroïne. On obtient ainsi des aiguilles fondant à 156-157°, très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, insolubles dans la ligroïne.

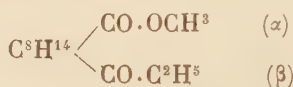
Dosage de l'azote

Substance.....	0,1565 gramme
Pression corrigée.....	735,9 millimètres
Volume d'azote obtenu.....	20,8 cm ³ à 21°
Trouvé : N %	15,10
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁵ O ³ N ³ : N %.....	14,84

β -ÉTHYLE-CÉTONE α -ACIDE CAMPHORIQUE :



Cet acide a été obtenu par saponification de l'éther correspondant préparé précédemment :



Nous sommes partis de 9 grammes d'éther-cétone que nous avons traités par 3 grammes de potasse alcoolique à 16 %.

Au bout de quatre heures d'un léger chauffage à reflux, nous avons chassé l'alcool au bain-marie dans le vide et repris par un peu d'eau et d'éther. Après décantation, la solution potassique est acidifiée et le produit libéré est repris à l'éther. On sèche cette solution éthérée sur du sulfate de sodium, et on chasse l'éther. Nous avons ainsi recueilli 4 grammes d'un produit acide, visqueux.

Abandonné dans un endroit frais, il cristallise au bout d'un jour.

On le reprend par un peu d'éther et l'on essore. On obtient ainsi des cristaux fondant à 137-138°. Après recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, ils fondent à 138-139°.

Dosage de l'acidité

Substance : 0,1045, neutralisée par 5,0 cm³ de KOH $\frac{\text{N}}{10}$, correspondant à M = 209.

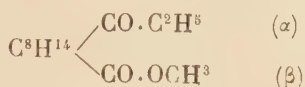
Théorie pour C¹²H²⁰O³ M = 212

Analyse

Substance.....	0,1612	gramme
H ² O	0,1406	»
CO ²	0,4035	»
Trouvé : H %	9,69	
C %	68,26	
Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ³ : H %	9,43	
C %	67,92	

Condensation de l' α -chlorure β -méthyléther camphorique avec l'iodure de zinc-éthyle

PRÉPARATION DE L' α -ÉTHYLÉTONE β -MÉTHYLÉTHÉR CAMPHORIQUE :



L' α -chlorure β -méthyléther camphorique n'ayant pu être distillé sans décomposition, nous l'avons employé tel quel, ce qui exigea un excès de 33 % de dérivé organozincique.

Voici les proportions qui nous ont servi pour préparer ce dernier :

Iodure d'éthyle anhydre.....	65 grammes
Acétate d'éthyle absolu.....	12 »
Toluène sec	24 »
Couple zinc-cuivre	54 »

La condensation du dérivé organozincique avec 73 grammes de chlorure-éther a été effectuée à froid, dans l'eau glacée, suivant la méthode, déjà indiquée, de M. E. Blaise.

Le produit brut obtenu, après distillation du toluène, est une huile jaune qui pèse 52 grammes.

Comme la fonction (α) est la fonction forte, nous avons prévu la formation, en dehors de la cétone attendue, d'un éther mixte qui est l' α -éthyléther β -méthyléther camphorique :



Les points d'ébullition de la cétone et de cet éther étant voisins, il ne nous a pas été possible de les séparer par distillation.

Nous avons eu recours à la saponification de l'éther mixte par la potasse alcoolique. Nous avons employé 15 grammes de potasse (en solution à 16 %).

On chauffe au bain de sable quelques heures à léger reflux. On évapore alors l'alcool au bain-marie, dans le vide, et l'on reprend par un peu d'eau et d'éther. On décante. La solution potassique, acidifiée, nous a donné le β -méthyléther α -acide camphorique provenant de la saponification de l'éther mixte :



La solution étherée, d'autre part, est séchée sur du sulfate de sodium et décantée. On chasse l'éther au bain-marie. Il reste un liquide pesant 37 grammes qu'on soumet à la distillation fractionnée dans un petit ballon à colonne à pointes. Nous avons obtenu les fractions suivantes :

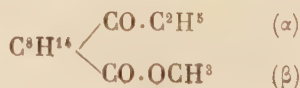
Fraction 130-152°	sous 20 mm.	quelques gouttes
» 152-153°	»	23 grammes
» 154-160°	»	3 »

Il reste un résidu résineux important dans le ballon de distillation.

Analyse de la fraction 152-153°

Substance.....	0,2073	gramme
H ² O	0,1884	»
CO ²	0,5214	»
Trouvé : H %	10,10	
C %	68,6	
Calculé pour C ¹³ H ²² O ³ : H %	9,73	
C %	69,02	

Les chiffres donnés par l'analyse correspondent à ceux de la cétone-éther :



Le rendement en cétone-éther est de 32 %.

Nous avons trouvé pour la densité :

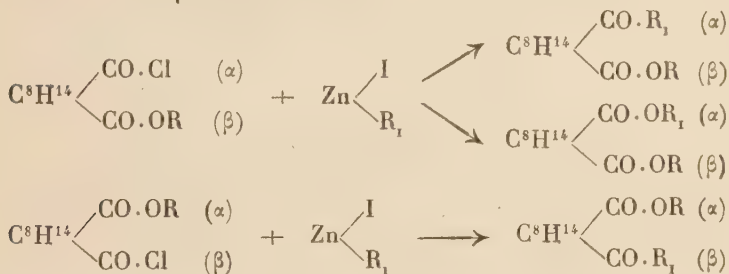
$$d_{+4}^{22,1} = 0,9915.$$

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est de :

$$(\alpha)_D^{23} = -50' \text{ (tube de 1 dm., } c = 100).$$

Nous avons voulu mettre en évidence la fonction cétone par la préparation de la semicarbazone correspondante, dont nous indiquons les constantes plus loin.

Nous remarquons, à propos de l'obtention d'un éther mixte, à côté d'une cétone-éther, dans le cas de l'action des dérivés organozinciques sur les α -chlorures camphoriques, que ces éthers mixtes ne se forment pas dans le cas de l'action de ces dérivés sur les β -chlorures :



D'autre part, il nous a été impossible d'obtenir l' α -éthylcétone β -acide camphorique par saponification de l' α -éthylcétone β -méthyléther camphorique :



Nous rappelons que cette saponification a été possible dans le cas de la β -éthylcétone α -méthyléther camphorique. Les fonctions éther-sel α et β conservent donc, dans leurs dérivés cétoniques, leurs propriétés habituelles.

SEMICARBAZONE DE L' α -ÉTHYLÉTONE β -MÉTHYLÉTHÉR CAMPHORIQUE

Nous avons traité 2 grammes de cétone-éther par une solution alcoolique de 1 gr. 25 de chlorhydrate de semi-carbazide préalablement neutralisé par 0 gr. 7 de carbonate de potassium.

Après huit jours de contact dans un flacon bouché, on filtre la solution dans un cristalliseur qu'on abandonne à l'air libre. Au bout d'un ou deux jours la semicarbazone cristallise en aiguilles.

Le rendement est quantitatif.

On lave à l'eau et sèche dans l'exsiccateur. Les cristaux fondent à 110°.

Après recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne le point de fusion se fixe à 131-132°.

Cette semicarbazone est très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, insoluble dans la ligroïne.

Dosage de l'azote

Substance.....	0,1466 gramme
Pression corrigée	733,97 millimètres
Volume d'azote obtenu.....	19,7 cm ³ à 23°,3
Trouvé : H %.....	15,08
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O ³ N ³	14,84

Condensation du dichlorure de camphoryle avec l'iodure de zinc-éthyle

Comme nous avons employé du dichlorure distillé (poids : 120 grammes), nous n'avons pris que 25 % d'excès de dérivé organozincique.

Voici les proportions qui nous ont servi à la préparation de ce dérivé :

Iodure d'éthyle absolu.....	190 grammes
Acétate d'éthyle anhydre.....	40 »
Toluène sec.....	80 »
Couple zinc-cuivre.....	160 »

La condensation eut lieu à froid, toujours d'après la même méthode.

On décompose par l'eau, on fait les divers lavages pour éliminer le zinc, et on chasse le toluène.

Le produit obtenu est une huile assez mobile, légèrement jaune, pesant 94 grammes.

Comme nous avons prévu la formation d'un éther neutre, nous avons soumis l'huile obtenue à la saponification par la potasse alcoolique, à raison d'une molécule de potasse pour une de camphorate neutre d'éthyle, en supposant que tout le produit soit formé par cet éther. Nous avons employé 11 grammes de potasse commerciale.

On chauffe au bain de sable, à léger reflux durant 4 à 5 heures. On chasse alors l'alcool au bain-marie dans le vide vers 40°, et on reprend par un peu d'eau et d'éther. La solution potassique contient les produits acides et sera traitée plus loin.

La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium et décantée. On chasse l'éther au bain-marie. Il reste 30 grammes de produit neutre qu'on distille.

On obtient ainsi les fractions suivantes :

Fraction 135-151°	sous 22 mm.	poids : 2,5 gr.
» 151-155°	»	» : 8,5 »
» 155-180°	»	» : 3,5 »

Il reste un résidu très important de résine.

Analyse de la fraction 151-155°

(1) Substance	0,1801	gramme
H ² O	0,1793	»
CO ²	0,5227	»
(2) Substance	0,1794	»
H ² O	0,1783	»
CO ²	0,5199	»
(3) Substance	0,2363	»
H ² O	0,2397	»
CO ²	0,6829	»

	(1)	(2)	(3)
Trouvé : H %	11,06	11,03	11,27
C %	79,15	79,08	78,82

Calculé pour la dicétone C⁸H¹⁴ = (CO.C²H⁵)₂ :

H %	10,7
C %	79,0

Ces chiffres ne correspondent pas à ceux d'une diéthylidicétone camphorique.

Il nous a été impossible, en effet, d'obtenir de semicarbazone, ce qui laisse supposer que ce produit ne contient pas de fonction cétonique.

Nous avons alors songé à la formation d'une cyclanone par deshydratation ; mais cette hypothèse est inexacte, car le produit ne réduit pas le permanganate de potassium.

Une deuxième condensation, à partir de 95 grammes de dichlorure de camphoryle, nous a donné quelques grammes du même produit neutre bouillant de 151 à 155°.

Nous avons alors réuni toutes les fractions, ce qui nous a donné environ 10 gr. 5 du produit, que nous avons soumis à

l'action de l'acide nitrique à 90° durant près de 30 heures, pensant retrouver de l'acide camphorique.

Mais nous n'avons pu déceler cet acide dans le produit d'oxydation.

Nous voyons donc, que dans l'action des dérivés organozin-
ciques mixtes sur le dichlorure de camphoryle, on n'obtient
que fort peu de produit non saponifiable puisque, partis de
215 grammes de dichlorure, nous n'avons recueilli que 10 gr. 5
environ de produit non saponifiable. La formation de ce pro-
duit peut être considérée comme résultant d'une réaction secon-
daire, la réaction principale étant la formation d'un éther
neutre saponifiable par la potasse. L'acide provenant de celle-ci
a été retrouvé dans les eaux alcalines de la saponification.

Ces eaux sont acidifiées par un acide minéral étendu. L'huile
libérée est alors reprise à l'éther. On décante et on lave la so-
lution éthérée à l'eau, puis on sèche sur du sulfate de sodium.
L'éther, une fois chassé au bain-marie, on obtient une huile
brune qu'on distille.

Fraction 153-162°	sous 2 millimètres
» 162-170°	» 2 »
» 170-180°	» 2 »

La fraction de cœur est la plus importante. C'est une huile
presque solide, d'un jaune très clair.

Nous avons obtenu, en même temps, de l'acide camphorique
que nous avons identifié.

La fraction de cœur est reprise par un mélange d'éther et de
ligroïne et abandonnée à la cristallisation. On obtient alors des
cristaux prismatiques fondant à 57°. C'est le camphorate acide
d'éthyle- β (1).

(1) BRÜHL, *D. Ch. G.*, t. XXV, p. 1802.

Analyse

Substance.....	0,1895 gramme
H ² O.....	0,2278 »
CO ²	0,5297 »
Trouvé : H %.....	9,28
C %.....	63,42
Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁴ : H %.....	9,0
C %.....	63,1

Il y a donc eu formation d'un éther neutre diéthylique qui, par saponification, a donné le β -éthyléther α -acide camphorique.

Dosage de l'acidité

Substance	0,2795 gramme
-----------------	---------------

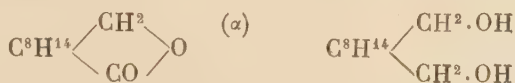
neutralisée par 12,4 cm³ de potasse décimale, ce qui donne M = 225.

Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁴	M = 228
---	---------

TROISIÈME PARTIE

Réduction du camphorate neutre de benzyle, de la diamide camphorique et de l' α -amide β -benzyléther camphorique

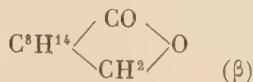
La réduction des différents éthers dérivés du camphre a été réalisée par plusieurs auteurs. Östling (1) réduisit le camphorate neutre de méthyle et le camphorate neutre d'éthyle par la méthode de Bouveault et Blanc. Il isola un produit qui, par simple chauffage, donna l' α -campholide fondant à 210°.



Plus tard, en reprenant la même réduction dans de meilleures conditions, il aboutit au glycol camphorique, fondant à 126-127°, mais le rendement est très faible.

Ruppe et Jäggi (2) employèrent la méthode catalytique (Ni et H à 220-280°) pour réduire le camphorate neutre d'éthyle ou de méthyle. Ils obtinrent un rendement de 80 % et α -campholide.

Haller et Blanc (3) avaient déjà réduit le camphorate acide de méthyle- β par le sodium et l'alcool, et avaient obtenu la β -campholide, fondant à 218-220° :

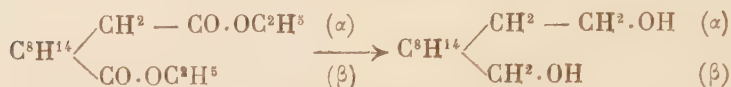


(1) ÖSTLING, *Öfversigt af Finska Vetenskaps Soc.*, 57 (A), n° 7 (1914); *Am. Chem. Abst.*, t. XVI, p. 2323 (1922).

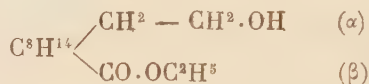
(2) *Hel. Chim. Act.*, t. III, p. 654 (1920).

(3) *C. R.*, t. CXXI, p. 700 (1905).

M. J. Palfray (1) réduisit l'homocamphorate neutre d'éthyle et obtint le glycol homocamphorique, fondant à 63-63°5 :

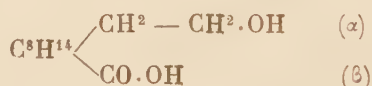


en même temps que l'alcool-éther- β :



Le rendement en glycol était de 38 %.

De même, par réduction de l'homocamphorate mixte d'éthyle et phényle, il obtint un rendement de 60 % en glycol et 40 % en acide-alcool- α fondant à 130-131° :

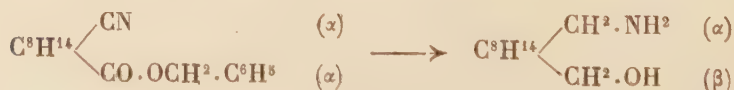


Cet acide-alcool a toujours été obtenu par l'auteur dans la réduction des éthers neutres homocamphoriques.

Par réduction de l' α -acide éther- β éthylique, il n'a pu obtenir l' α -acide β -alcool. Mais par réduction de l'homocamphorate acide de phényle- β par la méthode d'Östling (au sodium fondu) il obtint cet acide alcool- β qui fond à 71° :



M. Salmon-Legagneur (2) réduisit les éthers crésylique et benzylique de l'acide α -nitrocamphorique. Il obtint comme produit principal l'alcool α -aminocamphorique :

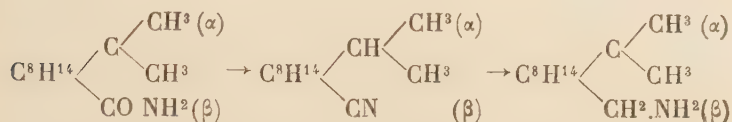


(1) Thèse, Paris, 1923.

(2) Thèse, Paris, 1926.

et isola également, parmi les produits de la réduction, de la camphidone- α fondant à 230-232°, et de l'acide α -aminocampholique qui se transforme en camphidone par sublimation.

M. Haller et M. Ramart-Lucas (1), ayant réduit l'amide diméthylcampholique, obtinrent presque exclusivement le nitrile correspondant, qui bout à 131-133° sous 14 millimètres :



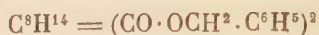
Les mêmes auteurs réduisirent le diméthylcampholate d'éthyle, mais ne purent séparer les produits de la réduction dont les points d'ébullition étaient trop voisins. Ils s'adressèrent alors à l'éther phénolique de cet acide et parvinrent ainsi à isoler l'alcool diméthylcampholique qui bout à 139-140° sous 20 millimètres :



Nous avons voulu voir comment se comportent les dérivés amidés de l'acide camphorique vis-à-vis de réducteurs énergiques.

(1) *C. R.*, t. CLXXIII, p. 682 (1921).

Réduction du camphorate neutre de benzyle



Pour effectuer cette réduction nous avons employé la méthode au sodium et à l'alcool absolu. Les proportions mises en jeu sont de une molécule d'éther neutre pour 24 atomes de sodium et 6 fois le poids du sodium en alcool absolu.

Nous avons employé 17 grammes d'éther neutre.

On dissout le camphorate neutre de benzyle dans l'alcool absolu dans un grand ballon de 5 litres muni d'un bon réfrigérant d'argent, et on y introduit le sodium coupé en gros morceaux.

La réaction est extrêmement violente. Elle se calme au bout d'un quart d'heure environ. On chauffe alors le ballon au bain métallique vers 150° pendant deux à trois heures. Si le dégagement d'hydrogène semble se ralentir, on ajoute un peu d'alcool absolu par le haut du réfrigérant.

A la fin de l'opération, quand la plus grande partie du sodium a disparu, on arrête le chauffage et on ajoute un peu d'alcool à 95° pour achever de dissoudre le sodium.

On décompose ensuite, par le moins d'eau possible, l'alcoolate formé.

On évapore alors à siccité au bain-marie vers 40°, dans le vide, en se servant d'une bonne colonne pour empêcher l'entraînement des produits de réduction, et on épuise à l'éther après avoir ajouté un peu d'eau.

La solution étherée est décantée, séchée sur du sulfate de sodium, filtrée, et l'éther est chassé. Elle ne donne, à la distillation, que de l'alcool benzylique.

La solution aqueuse alcaline est acidifiée par de l'acide chlorhydrique dilué et épuisée à l'éther. La solution étherée obtenue est séchée sur du sulfate de sodium et l'éther est chassé.

On obtient ainsi un produit qu'on distille, sous basse pression, dans un ballon à petite colonne, muni d'un tube de dégagement très large et très court.

Sous 13 millimètres, il se sublime, entre 150 et 180°, un corps blanc qui est repris à l'éther et additionné de ligroïne. La solution limpide est alors abandonnée dans une fiole conique. On obtient, au bout d'un certain temps, de longues aiguilles incolores, cristallisant en fougère, fondant à 150-160° et se sublimant sur le bain de mercure.

Après plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et de ligroïne, les cristaux obtenus fondent nettement à 210°. Le produit a une odeur camphrée.

Les cristaux obtenus pèsent 4 grammes environ.

Le mélange avec de la β -campholide d'Haller fond vers 195°. On aurait donc de l' α -campholide qui fond à 210-211° (1) :



En effet, le mélange avec de l' α -campholide, préparée par Haller, fond également à 210°.

Analyse

Substance	0,2501 gramme
H ² O	0,2113 »
CO ²	0,6560 »
Trouvé : H %	9,39
C %	71,54
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ² : H %	9,52
C %	71,42

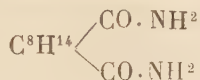
Ces cristaux sont solubles à chaud dans une solution de

(1) HALLER, *C. R.*, t. CXXII, p. 293 (1896); BOUVEAULT, *C. R.*, t. CXXXIX, p. 1213 (1904); TAFEL et BUBLITZ, *D. Ch. G.*, t. XXXVIII, p. 3806 (1905); ENKMAN, *Chem. Weekblad*, t. IV, p. 191 (1907); RUPÉ et JÄGGI, *Helv. Chim. Act.*, t. III, p. 654 (1920).

potasse. L'acide chlorhydrique étendu précipite, de cette solution alcaline, une huile épaisse qui, reprise par de l'éther, séchée sur du sulfate de sodium, redonne des cristaux fondant à 210-211°.

Le rendement est de 50 % environ.

Réduction de la diamide camphorique symétrique



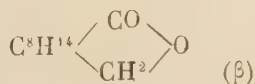
La réduction a été effectuée au moyen du sodium et de l'alcool absolu, suivant le procédé employé pour réduire le camphorate neutre de benzyle.

Le produit de la réaction est repris par le moins d'eau possible, et la solution est évaporée au bain-marie dans le vide vers 50° (afin de chasser l'alcool) dans un appareil muni d'une bonne colonne à fractionner (à pointes) qui empêche l'entraînement des produits de réduction.

On reprend alors le résidu par un peu d'eau et d'éther. On décante la solution alcaline qu'on épuise de nouveau avec de l'éther. Cette solution alcaline, acidifiée par de l'acide chlorhydrique, ne libère aucun produit. Évaporée à sec au bain-marie dans le vide et épuisée à l'alcool absolu bouillant, à deux reprises, elle ne donne, après évaporation de l'alcool, aucun résidu.

La solution étherée des produits neutres provenant de la réduction est épuisée, à trois reprises, par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, et lavée ensuite avec une solution de carbonate de sodium étendue. Après l'avoir séchée sur du sulfate de sodium, on l'abandonne à l'évaporation. On obtient ainsi des cristaux qui, repris par un mélange d'éther et de ligroïne, recristallisent au bout d'un certain temps en forme de fougère, et fondant à 216°. Après une recristallisation dans le même mélange d'éther et de ligroïne, ces cristaux fondent à 218°.

Mélangés à de l'anhydride camphorique, le mélange fond à 202°, tandis que le mélange avec de la β -campholide préparée par Haller, fond à 218°. D'autre part le mélange avec l' α -campholide, précédemment obtenue, fond à 200° :



C'est donc la β -campholide (1), ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants fournis par l'analyse :

Analyses

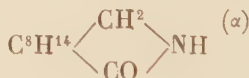
(1) Substance.....	0,1335	gramme
H ² O.....	0,1779	»
CO ²	0,3501	»
(2) Substance.....	0,2011	»
H ² O.....	0,1676	»
CO ²	0,5263	»
	(1)	(2)
Trouvé : H %	9,81	9,29
C %	71,52	71,38
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ² : H %		9,52
C %		71,38

D'autre part, la solution chlorhydrique des produits basiques est rendue légèrement alcaline par la potasse. Une huile épaisse est ainsi libérée. Cette huile, à forte odeur aminée, est reprise à l'éther, et la solution est lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium, et l'éther est chassé.

Le résidu est distillé dans le vide dans un petit ballon ayant un tube de dégagement large. Il se sublime un produit blanc qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne. On obtient ainsi de gros cristaux en forme de losanges, dont le point de fusion est de 190°.

Après trois cristallisations successives, le point de fusion monte à 205 puis à 230°.

Le mélange du produit avec de l' α -camphidone (2) fond également à 230°, C'est donc bien de l' α -camphidone :



(1) HALLER, C. R.. t. CXLI, p. 700 (1905); BREDT, *Journ. Prakt. Chem.*, 95,03-74.

(2) TAFEL et BUBLITZ, D. Chem. G.. t. XXXVIII, p. 3806 (1905); ODDO et LÉONARDI, *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXVI, p. 409; *Central Blatt*,

Analyses

(1) Substance.....	0,2206	gramme
H ² O	0,2031	»
CO ²	0,5773	»
(2) (microanalyse) Substance ..	5,985	milligrammes
H ² O.....	5,780	»
CO ²	15,660	»
	(1)	(2)
Trouvé : H %	10,24	10,75
C %	71,35	71,40
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁷ ON : H %		10,18
C %		71,8

Dosage de l'azote

Substance.....	0,4105	gramme
Pression.....	746,8	millimètres à 20°
Volume de l'azote recueilli...	28,5	cm ³ à 13°
Trouvé : N %.....		8,0
Calculé : N %		8,3

Afin de compléter l'identification, nous avons traité, d'une part, cette camphidone par l'acide iodhydrique (1) ce qui doit conduire à la campholide- α , et, d'autre part, nous avons préparé le picrate (2).

Notre produit, traité par l'acide iodhydrique, donne des cristaux au bout de quelques jours de contact. Ces cristaux, purifiés par recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, ou dans la ligroïne bouillante, fondent à 210°.

p. 354 (1906) I; RUPE et SPLITTGERBER, *Central Blatt*, p. 42 (1908) I; TAFEL et ECKSTEIN. *D. Chem. G.*, t. XXXIV, p. 3274 (1901); *Central Blatt*, p. 1161 (1901) 2.

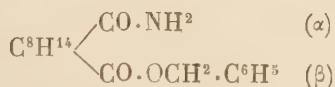
(1) RUPE et SPLITTGERBER, *loc. cit.*

(2) TAFEL et ECKSTEIN, *loc. cit.*

PICRATE DE L' α -CAMPHIDONE

Nous l'avons préparé par traitement de la camphidone, obtenue plus haut, avec une solution concentrée d'acide picrique. Nous avons isolé ainsi, un picrate qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 190° , comme le picrate de l' α -camphidone. D'ailleurs, un mélange de notre picrate avec un picrate de cette camphidone préparé antérieurement, fond également à 190° .

Réduction de l' α -amide β -benzyléther camphorique



Nous avons employé 14 grammes d'acide-éther que nous avons réduit par le sodium et l'alcool absolu.

On suit la même méthode que pour les réductions précédentes :

Après la reprise par l'eau et l'évaporation de l'alcool, le produit de la réduction est épuisé à l'éther. La solution éthérée est traitée par une solution d'acide chlorhydrique, puis séchée sur du sulfate de sodium. Cette solution éthérée ne contient que de l'alcool benzylique et une très petite quantité d'une huile épaisse passant à la distillation entre 120 et 180° sous 15 millimètres et que nous n'avons pu identifier.

La solution alcaline est acidifiée par l'acide chlorhydrique. Elle ne donne aucun produit organique.

La solution acide des produits basiques, obtenue par épuisement de la solution éthérée par l'acide chlorhydrique aqueux, est additionnée de potasse jusqu'à réaction alcaline et épuisée à l'éther par deux fois.

Cette solution éthérée est alors séchée sur du sulfate de sodium.

Après l'avoir filtrée nous avons évaporé l'éther. Le résidu est alors distillé dans un petit ballon à tube large. On obtient ainsi un produit se sublimant dans ce tube vers 180°. Le sublimat est repris à l'éther, additionné de ligroïne, et la solution est abandonnée dans une fiole conique. Au bout d'un certain temps, il se dépose de gros cristaux qui sont lavés avec un mélange d'éther et de ligroïne. Ils fondent entre 190 et 195°.

Après plusieurs cristallisations, le produit fond à 230°. Mélangé à de l' α -camphidone, le mélange fond à 230°.

Dosage de l'azote

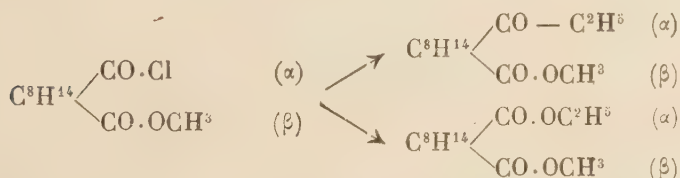
Substance.....	0,2352 gramme
Pression corrigée.....	738,4 millimètres
Volume de l'azote.....	16,2 cm ³ à 14°,5
Trouvé : N %.....	7,94
Calculé : N %.....	8,3

Nous avons complété l'identification de notre produit en formant le picrate de l' α -camphidone qui fond à 185°; mélangé au picrate de l' α -camphidone précédemment obtenu, le mélange fond à 188°.

CONCLUSION

En résumé, nous avons constaté que les dérivés de la fonction (α) de l'acide camphorique sont beaucoup plus actifs que ceux de la fonction (β).

Ainsi l' α -chlorure β -méthyléther camphorique traité par l'iodure de zinc-éthyle, nous a donné une cétone et, par action secondaire, un éther mixte α -éthyl β -méthyl-camphorique :

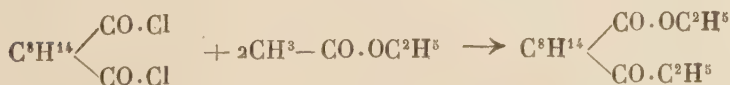


tandis qu'avec le β -chlorure α -méthyléther camphorique, dans les mêmes conditions, nous n'avons pu caractériser que la cétone correspondante :



L'action du dichlorure de camphoryle sur l'iodure de zinc-éthyle ne conduit ni à la dicétone camphorique, ni à la lactone correspondante.

C'est la réaction secondaire qui seule a lieu ici, par double décomposition avec l'acétate d'éthyle :

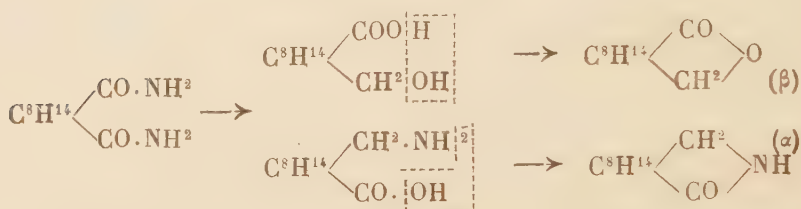


En réalité le dichlorure de camphoryle est un mélange des dichlorures symétrique et asymétrique.

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons montré que la réduction du camphorate neutre de benzyle conduit à l' α -campholide, mais avec un rendement plus élevé que dans les cas des éthers méthylque et éthylique :

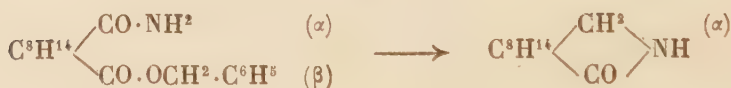


La réduction de la diamide nous a donné la β -campholide et l' α -camphidone par déshydratation et lactonisation :



Il est intéressant de remarquer, que dans le cas de la réduction des dérivés de l'acide homocamphorique, cette lactonisation n'a jamais lieu.

La réduction de l' α -camphoramate de benzyle nous a, de même, conduit à l' α -camphidone :



Au cours de nos recherches, nous avons été amenés à préparer quelques dérivés déjà cités de l'acide camphorique. Nous avons amélioré la technique de leur préparation et le rendement, ou bien nous les avons obtenus d'une façon pas encore décrite.

Nous avons, en outre, obtenu plusieurs dérivés de l'acide camphorique non décrits jusqu'à ce jour, tels que :

- Le camphorate neutre de benzyle.
- L' α -benzyléther β -acide camphorique.
- Le β -chlorure α -benzyléther camphorique.
- Le β -amide α -benzyléther camphorique.
- Le β -benzyléther α -acide camphorique.
- L' α -chlorure β -benzyléther camphorique.
- L' α -amide β -benzyléther camphorique.
- L' α -éthylcétone β -méthyléther camphorique.
- Sa semicarbazone.
- La β -éthylcétone α -méthyléther camphorique.
- Sa semicarbazone.
- La β -éthylcétone α -acide camphorique.

Fait au laboratoire de recherches de Chimie Organique
de la SORBONNE.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA FIXATION INDUSTRIELLE DE L'AZOTE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 novembre 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
